

**Die Druckfestigkeit des normalhärtenden
Zinkoxyphosphatzementes in
Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis
Pulver - Flüssigkeit und von der
Temperatur der Anrührplatte**

Lorenz Hartung

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0056

**Die Druckfestigkeit des normalhärtenden
Zinkoxyphosphatzementes in
Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis
Pulver - Flüssigkeit und von der
Temperatur der Anrührplatte**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
verfaßt und
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Lorenz Hartung
aus Frankenhofen

München 1961

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Referent: Professor Dr. Dr. M. SCHUG-KÖSTERS
Dekan: Professor Dr. Dr. H. EYER

Tag der mündlichen Prüfung: 9.5.1961



MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

INHALTSVERZEICHNIS

- I. Einleitung
- II. Problemstellung
- III. Literatursammlung
- IV. Eigene Versuche
 - A. Die Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur der Anrührplatte.
 - B. Die Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Pulver - Flüssigkeit.
- V. Ergebnisse
- VI. Diskussion
- VII. Zusammenfassung
- VIII. Anhang
- IX. Literaturverzeichnis
- X. Lebenslauf

I. EINLEITUNG

Die Art und Weise einer Versuchsanordnung, sowie die zu prüfenden Eigenschaften irgendeines Werkstoffes auf seine Brauchbarkeit werden in erster Linie von seinem Aufbau und Anwendungsbereich vorgeschrieben. Zahnzemente, ob Silikat oder Phosphatzemente, ob als Füllmaterial oder Befestigungsmittel verwendet, müssen einige grundlegende Eigenschaften aufweisen:

1. Unschädlichkeit für Pulpa und Parodontium
2. Mundbeständigkeit, das heisst, sie müssen resistent gegen die zersetzenden Einflüsse des Speichels und der Bakterien sein,
3. mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Druck-Zug- und Abscherkräfte,
4. Volumbeständigkeit,
5. grosse Haftintensität.

Anlass für eine Untersuchung der Zahnzemente gaben die vielen Misserfolge in Form von Pulpenschädigungen, die das von ASCHER und STEINBECK im Jahre 1905 herausgebrachte Aluminiumphosphatzement, der sogenannte künstliche Zahnschmelz, verursachte. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde das von ROSTAING im Jahre 1878 erfundene Zinkphosphatzement verwendet, das dank seiner guten Verträglichkeit keinen Anlass zu genaueren Untersuchungen gab. Auch in der darauf folgenden Zeit erstreckten sich die Untersuchungen ausschliesslich auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Silikatzemente.

Während bei all diesen Versuchen in früherer Zeit eine systematische Durchführung vermisst wird, weisen die in neuerer Zeit entwickelten Prüfungsvorschriften der Amerikaner eine annehmbare Grundlage auf. Diese Vorschriften, die sogenannten Spezifikationen werden herausgegeben vom National Bureau of Standards, der staatlichen Materialprüfstelle in Washington D.C.. Diese Prüfstelle, die von Wissenschaftlern der amerikanischen zahnärztlichen Gesellschaft geleitet wird, gibt genaue Vorschriften über Maximal- und Minimalwerte, sowie die Methode der Untersuchung der verschiedenen Materialien heraus.

Über diese Einrichtung schreibt DOLDER (3) in seinem Artikel "Die Beurteilung zahnärztlicher Produkte in den Vereinigten Staaten von Nordamerika" wie folgt:

"Das Aufstellen von Spezifikationen, das heisst von Minimal- oder Maximalforderungen ist an sich eine sehr wertvolle Massnahme. Die gleichzeitige Publikation der Prüfungsmethoden und Prüfungsgeräte in der Fachzeitschrift beweist die restlose Fairness im gesamten Vorgehen der ADA. Auf diese Weise ist der Fabrikant zahnärztlicher Produkte genau informiert, er ist in die Lage gesetzt, sein Produkt auf die gleiche Weise einer genauen Prüfung zu unterziehen. Erreichen seine Messungen die erforderlichen Werte, so kann er von seinem Produkt sagen, dass es der Specification Nr. X entspreche (comply with specification No. X). Nun kann er mit einiger Sicherheit das Produkt dem Bureau of Standards zur Nachkontrolle vorlegen. Geht das Produkt dem Bureau of Standards zu gleichen Resultaten, so wird das Produkt

in die Liste der "Certified materials" aufgenommen, welche periodisch im "Journal of the American Dental Association" publiziert wird. Dieses Vorgehen hat sich in der Praxis der ADA seit 1928 sehr gut bewährt. Alle Fabrikanten von einiger Reputation sind heute für diese Zusammenarbeit gewonnen. Der Druck, welcher durch die ADA auf sie ausgeübt wird, hat sie mit der Zeit dazu gebracht, mitzumachen. Andererseits weiss der amerikanische Zahnarzt, dass das Bureau of Standards eine unparteiische Informationsquelle über Dental Materials ist und bringt ihm und seinen Publikationen volles Vertrauen entgegen."

Die allgemeinen Anforderungen, die an das Zinkoxyphosphatzement gestellt werden, sind in der Spezifikation Nr. 8 festgelegt und haben folgenden Wortlaut:

- A.) Allgemeine Normen: Diese Normung erstreckt sich über Zahnzemente die in erster Linie verwendet werden:
1. Zur Befestigung von Kronen, Brücken und der gleichen.
 2. Als Unterfüllung unter andere Materialien.
 3. Für provisorische Füllungen.
- B.) Art der Normung: Es wurde nur ein Material von bestimmter Konsistenz genormt, es wurde eine Konsistenz gewählt, die zu den verschiedensten Zwecken verwendet werden kann.
- C.) Normung des Materials:
1. Die Zemente bestehen aus Pulver und Flüssigkeit und werden durch Mischen dieser beiden Bestandteile erhalten.
 2. Pulver und Flüssigkeit sollen gleichförmig und frei von giftigen fremden Substanzen sein.
 3. Die Farben sollen durch den Käufer bestimmt werden.
- D.) Allgemeine Anforderungen:
1. Die Flüssigkeit soll frei von Trübungen, Niederschlägen und dergleichen sein.
 2. Die Zemente sollen, wenn sie in der üblichen Weise angerührt werden: keine Klumpen oder Körner bilden, kein Gas entwickeln, keine pulpen-schädigenden Mittel, wie Arsen enthalten, die Zähne nicht verfärben.
- E.) Besondere Anforderungen:
1. Erhärtungszeit: Die Erhärtungszeit soll nicht weniger als 4 und nicht mehr als 10 Minuten betragen.
 2. Druckfestigkeit: Die Druckfestigkeit soll nicht weniger betragen als 350 kg/cm^2 für Proben, die man nach einer Stunde prüft und nicht weniger als 840 kg/cm^2 für Proben, die nach 7 Tagen geprüft werden.
 3. Filmdicke: Die Filmdicke soll 0,05 mm nicht überschreiten.
 4. Löslichkeit: Die Löslichkeit des Zementes soll 1% des Gewichtes des Probekörpers nach einer Lagerung von 7 Tagen in destilliertem Wasser nicht überschreiten.

Diesen allgemeinen Forderungen folgen die speziellen, die sich mit der Herstellung der Probekörper, der Bestimmung der Standardkonsistenz, der Anrührtechnik und Anrührzeit sowie mit den Minimalforderungen an die Druckfestigkeit befassen.

Trotz einiger Mängel, welche später noch besprochen werden, können diese Vorschriften der ADA als das bis heute brauchbarste Prüfsystem bezeichnet werden. Denn durch dieses ist eine Gewähr dafür gegeben, dass Zemente verschiedener Fabrikate untereinander objektiv verglichen werden können.

II. PROBLEMSTELLUNG

Dass die mechanischen und chemischen Eigenschaften eines Zementes nicht nur von der Qualität des Zementfabrikates bestimmt werden, sondern auch in grossem Masse durch andere Faktoren, wie z.B. von der Anmischtechnik, der Anmischtemperatur, dem Mischungsverhältnis u.s.w. beeinflusst werden können, ist dem heutigen Praktiker mehr oder weniger bekannt.

In welchem Masse sich der eine oder andere Faktor auf diese Eigenschaften auswirken, soll in dieser Arbeit mit Hilfe einer wissenschaftlich fundierten Versuchsanordnung aufgezeigt werden.

Die Anrührtemperatur und das Mischungsverhältnis Pulver-Flüssigkeit werden variiert, um festzustellen, ob und in welcher Grössenordnung

1. die Druckfestigkeit abhängig ist

a) von der Anrührtemperatur

b) vom Mischungsverhältnis

2. die Druckfestigkeit durch Variation und Kombination der Punkte a) und b) günstig beeinflusst werden kann.

Ausserdem soll der Praktiker durch konkretes Zahlenmaterial auf die Wichtigkeit einer richtigen Verarbeitungsweise aufmerksam gemacht werden.

Da Zahnzemente, die eine hohe Druckfestigkeit besitzen, auch in den anderen mechanischen Eigenschaften erfahrungsgemäss den Anforderungen entsprechen, wird in der Spezifikation Nr. 8 von der Bestimmung der Bruch-, Schlagpendelfestigkeit und der Haftintensität Abstand genommen.

III. LITERATURSAMMLUNG

1922 machte DIECK (2) in seiner Arbeit mit dem Titel "Über eine methodische Prüfung der Silikatzemente" den Versuch eine einheitliche Arbeitsmethode zur Untersuchung von Silikatzementen zu schaffen. Diese konnte ohne weiteres auch auf Phosphatzemente angewendet werden. Er hält darin für sehr wichtig die Versuche gründlich vorzubereiten. Diese Vorbereitungen beziehen sich auf:

1. die Bestimmung des günstigsten Mischungsverhältnisses Pulver-Flüssigkeit
2. die Festlegung der Dauer der Anrührzeit
3. die Herstellung der Prüfkörper.

Es folgt dann eine Aufzählung der zu untersuchenden chemischen Eigenschaften und die Methode hierzu und als letztes die Prüfung physikalischer Eigenschaften. Sie sollen sich erstrecken auf:

1. Die Feinheit des Pulvers
2. Die Druckfestigkeit
3. Die Stoss- und Biegefestigkeit
4. Die Härte und Dichte
5. Die Formbeständigkeit
6. Die Transparenz

Die Prüfkörper für die Druckfestigkeit stellte er in einer Präzisionslehre mit zylindrischer Bohrung von 6 mm $\varnothing$ her. Mit Hilfe der Maschine nach Dr. ZIPPERER prüfte er ihre Druckfestigkeit.

1931 untersuchte v. HOFEN (8) die Abbindezeiten, Druckfestigkeit und Stossfestigkeit von Zink- und Aluminiumphosphatzementen. Beim Anrühren vermengte er erst zwei Drittel der Pulvermenge mit Flüssigkeit zu einem homogenen Gemenge, das letztere Drittel fügte er allmählich hinzu. Die Anrührzeit betrug 1 Min., um die Masse in die Form zu bringen, standen ihm $1\frac{1}{2}$ Min. zur Verfügung. Die Raumtemperatur betrug 22°C.

Die Prüfkörper hatten die Gestalt von Würfeln mit 0,5 cm Kantenlänge. Mit Hilfe einer nach dem Hebelprinzip konstruierten Apparatur wurden sie auf ihre Druckfestigkeit geprüft

1. nach 2-stündiger Lagerung mit Vaselineüberzug,
2. nach 2-tägiger Lagerung in Wasser.

Das Mischverhältnis Pulver-Flüssigkeit betrug 100 : 60. Die Ergebnisse nach 2-stündiger Lagerung wiesen Werte auf zwischen 350 und 800 kg/cm², die nach 2-tägiger Lagerung in Wasser 600 - 750 kg/cm².

Ebenfalls 1931 machte GOLDER (5) Versuche über eine Reihe von Zementsorten. Er hielt sich dabei genau an die Vorschriften, die von DIECK (2) 1922 veröffentlicht wurden.

1937 untersuchte KUHN (15) 5 verschiedene Zementfabrikate nach den Vorschriften der American Dental Association. Zugleich unterzog er diese Vorschriften

einer kritischen Prüfung auf ihre Brauchbarkeit. Von besonderem Interesse für meine Arbeit sind seine Ergebnisse über die Druckfestigkeit, da die Prüfkörper hierfür unter den selben Voraussetzungen hergestellt worden sind wie die meinen. Kein von ihm geprüftes Zement erreichte die geforderte Minimalfestigkeit von 840 kg/cm^2 . Seine Ergebnisse liegen im Bereich von $90 - 333 \text{ kg/cm}^2$. Eine 2,4 fache Steigerung der Druckfestigkeit nach 7-tägiger Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser wies keine Zementsorte auf. Die Einzelwerte zeigten erhebliche Streuung. Die Gründe dafür waren nicht zu ermitteln, die Fehlerquelle sei aber nicht in der Herstellung der Körper, sondern in dem vorgeschriebenen Prüfverfahren zu suchen. Die im Versuchsnormblatt geforderten Prüfmethode für die Druckfestigkeit seien zu umständlich und zeitraubend. Die Standardkonsistenz sei für die beim Zahnarzt gebräuchliche zu flüssig. Als Versuchsgrundlage sei die Herstellung einer Einheitskonsistenz jedoch angebracht. Aus den hieraus erhaltenen Prüfergebnissen solle aber nicht ohne weiteres auf die wirkliche Qualität eines Zementes geschlossen werden, sondern man müsse die nach der Gebrauchsanweisung erhaltenen Werte ebenfalls berücksichtigen. Das erlaubte Temperaturintervall von $18^\circ - 24^\circ\text{C}$ beim Anrühren des Zementes sei zu hoch angesetzt, da in diesem Fall die Konsistenz bereits merkliche Unterschiede aufweise und dadurch die Ergebnisse bei der Konsistenzmessung bereits beeinflusst würden.

Im gleichen Jahr wie KUHN (15) lieferte COST (1) in seiner Arbeit "Chemische und physikalische Eigenschaften neuerer Phosphatzemente und ihre Verwendbarkeit in der konservierenden Zahnheilkunde" einen Beitrag zur Klärung der Frage des Temperatureinflusses auf die Konsistenz der Zemente. Die richtige Konsistenz sei chemisch-physikalisch gesehen dann erreicht, wenn auf der einen Seite alle Säure abgebunden, auf der anderen die Kristallisation soeben zu Ende geführt sei. Bei einem idealen Zement müssten diese beiden Punkte zusammenfallen. Den chemischen Punkt, die Säureabbindung, zum physikalischen, dem Kristallisationspunkt hin zu verschieben, könne durch Zugabe von alkalisch wirkenden Reagentien bewirkt werden. Der umgekehrte Weg sei ebenfalls gangbar, nämlich den physikalischen Punkt zum chemischen heranrücken aus der Erkenntnis heraus, dass die Pulveraufnahme umgekehrt proportional der Temperatur sei. Diesen Weg könne man mit Hilfe der Thermo-Anrührplatte beschreiten. Diese besitze 3 Vorzüge:

1. Eine Verlängerung der Erhärtungszeit durch tiefe Anrührtemperatur,
2. Eine thermische Expansion des Zementes infolge der grossen Temperaturdifferenz zwischen Mundhöhle und gekühlter Platte ($0,002 \text{ mm}$ für Phosphatzement betragend),.
3. Eine grössere Säureaufnahmefähigkeit, das bedeute, dass bei niedriger Temperatur eine grössere Pulvermenge der Flüssigkeit beigemischt werden könne und zwar bei gleicher Konsistenz. Dadurch werde auch die Säureabspaltung bedeutend verringert und die Bildung von tertiären Phosphatsalzen stark begünstigt, da bei niedriger Temperatur der Gleichgewichtszustand vom sekundären zum tertiären Phosphat hin verschoben werden.

1953 hat NEUKOMM (18) 5 Sorten von Phosphatzementen auf ihre Brauchbarkeit mit Hilfe der amerikanischen Prüfmethode getestet. Die Ergebnisse der Druckfestigkeit sind insofern interessant als erstmals Werte erzielt werden, die weit über der geforderten Minimalhöhe von 840 kg/cm^2 liegen. Um aufzuzeigen, dass auch bei Standardkonsistenz hohe Festigkeiten erreicht werden können, seien hier einige Ergebnisse angeführt:

De Trey's Cement "Improved"	1150 kg/cm^2	Druckfestigkeit
Fleck's Zink Cement	1140 kg/cm^2	"
Smith's Cooper Cement	1000 kg/cm^2	"

Interessant ist auch die Feststellung, dass, je grösser die Festigkeitswerte sind, umso grösser die Porosität des abgebundenen Zementes ist. Dabei kann für diese Erscheinung keine Erklärung gefunden werden. Die Korngrösse hat auf keinen Fall Einfluss auf die Porosität.

In den Anfängen der Zementforschung, die sich ja nur auf Silikatzemente beschränkte, beschäftigte man sich hauptsächlich mit der Frage, ob eine Versuchsanordnung bei natürlichen Bedingungen, das heisst bei Mundverhältnissen, den Anforderungen gerecht werde oder ob normale Laborversuche genügten. Da man bald zu der Einsicht kam, dass natürliche Bedingungen nachzuahmen unmöglich sei, beschränkte man sich auf Laborversuche. Für diese Versuche waren die Vorschläge von DIECK (2) von grosser Bedeutung, da sie erstmals ein gewisses System in diesen neuen Forschungszweig brachten.

Alle folgenden Untersuchungen bedienten sich, von einigen Abweichungen abgesehen dieser Vorschrift. Doch hafteten diesen noch der Nachteil an, dass Vergleiche verschiedener Versuchsergebnisse untereinander nicht möglich waren. Erst die Vorschriften, von den Amerikanern 1937 veröffentlicht, haben dieses Problem gelöst. Trotz dieser durchaus brauchbaren Anweisungen wurden bis jetzt nur von KUHN (15) und NEUKOMM (18) auf dieser Basis Versuche durchgeführt.

IV. EIGENE VERSUCHE

Schon beim Studium der Literatur wurde klar, dass es eine dringende, vorbereitende Aufgabe war, eine allgemein anerkannte Methode zur Durchführung der Versuche zu finden, eine Arbeitsweise, die es erlaubt, schon vorhandene Ergebnisse zu verwerten und für künftige Versuche eine brauchbare Vergleichsbasis zu schaffen. Deshalb habe ich als Grundlage meiner praktischen Arbeit die Prüfungsvorschriften des Dental Research Laboratory Bureau of Standards, der staatlichen Materialprüfstelle in Washington D.C. gewählt. Der besseren Übersicht wegen ist der Wortlaut der Specification NO. 8 jeweils an den Anfang der einschlägigen Versuchsphase gestellt. Etwaige Abweichungen, bedingt durch die Themabearbeitung, werden ausdrücklich vermerkt.

1. Versuchsanordnung:

a) Herstellung der Probekörper.

Die Herstellung soll zwischen 18°-24°C und einer relativen Feuchtigkeit von 55 - 75% geschehen. Das Verhältnis Pulver zu Flüssigkeit soll durch die Konsistenzmessung festgestellt werden. Das Anrühren soll nach den in der Gebrauchsanweisung angegebenen Bedingungen geschehen, mit Ausnahme der Temperatur und Feuchtigkeitsbedingungen, die oben festgelegt sind. Alle Apparate und Instrumente sollen sauber, trocken und frei von erhärtetem Zement sein.

Da das Temperaturintervall, wie es in der Specification erlaubt ist, zu hoch ist, wurde das Zement bei einer konstanten Zimmertemperatur von 21° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 50 - 60 % angerührt.

b) Bestimmung der Standardkonsistenz.

Der Apparat, der zur Messung dient, enthält ein Glasrohr (innerer Durchm. 6,5 mm) auf welchem das Volumen von 0,5 cm³ Zement markiert ist, zwei Glasplatten und ein Gewicht. Das Gewicht der oberen Glasplatte und das Zusatzgewicht soll 120 g betragen. Bestimmte Gewichtsmengen des Pulvers werden mit 0,5 cm³ Flüssigkeit angerührt, dann werden 0,5 cm³ dieser weichen Masse abgemessen und auf ebene Glasplatte gebracht. 3 Minuten nach Beginn der Mischung wird eine andere gleiche Glasplatte (etwa 20 g wiegend) und das Zusatzgewicht sorgfältig auf die weiche Masse gebracht. Das Pulvergewicht wird solange geändert, bis der Durchmesser der flachgepressten Zement-Masse 10 Minuten nach Beginn des Anrührens 30 ± 1 mm beträgt. Die Flüssigkeit wird hierbei dauernd auf 0,5 cm³ konstant gehalten. Das Verhältnis von Pulver zu Flüssigkeit, das sich aus dem Mittel dreier solcher Messungen ergibt, ergibt die Standard - Konsistenz. In diesem Verhältnis werden alle Probekörper angerieben.

Das Mischungsverhältnis für die Standardkonsistenz des untersuchten Zementes liegt bei 0,5 ccm Flüssigkeit und 1,2 g Pulver. Die Bestimmung dieser Grösse war für die Auswertung der übrigen Ergebnisse von Bedeutung.

c) Anrührtechnik und Anrührzeit.

Über die Anrührtechnik und Anrührzeit gibt die Specification keine besondere Anweisung, sondern empfiehlt die genaue Einhaltung der Gebrauchsanweisung der Herstellerfirma.

Fehlt aber eine derartige Vorschrift, so kann nach einem von PAFFENBARGER (21) vorgeschlagenen und schon bei anderen Zementuntersuchungen verwendeten Schema vorgegangen werden. Die Anrührzeit beträgt 1 1/2 Minuten. Die Gesamtpulvermenge wird nach folgendem Schema in sechs Teile eingeteilt und unter kreisenden Bewegungen bei möglichst gleichem Druck mit der Flüssigkeit verrieben:

In den ersten 10 sec. $1/16$ d. Gesamtpulvermenge,
 in den nächsten 10 sec. $1/16$ d. Gesamtpulvermenge,
 in den nächsten 10 sec. $1/8$ d. Gesamtpulvermenge,
 in den nächsten 15 sec. $1/4$ d. Gesamtpulvermenge,
 in den nächsten 15 sec. $1/4$ d. Gesamtpulvermenge,
 in den nächsten 30 sec. $1/4$ d. Gesamtpulvermenge.

Die Dosierung des Pulvers und der Flüssigkeit, sowie das Anrühren wurde für sämtliche Prüfkörper von der gleichen Person durchgeführt. Die Flüssigkeit wurde dabei konstant auf 0,5 ccm gehalten mittels einer Messpipette. Das Pulver wurde auf einer Analysenwaage abgewogen. Flüssigkeit und Pulver stammen aus ein und derselben Herstellungsserie, um eine Beeinträchtigung der Werte durch verschiedene Materialserien auszuschalten.

Die Anrührtemperatur wurde mit einer Thermoanrührplatte geregelt, zum Anrühren wurde ein Achatspatel verwendet, um Verunreinigungen des Zementes durch sich abreibende Teilchen eines Metallspatels zu verhindern.

d) Vorschriften über Druckfestigkeit.

Eine zylindrische Form von 12 mm Höhe und 6 mm Durchmesser wird auf eine ebene Glasplatte gestellt und mit dem zur Standardkonsistenz angeriebenen Zement vollständig gefüllt. Eine zweite ebene Platte wird auf die Oberseite der Form gepresst, um das überschüssige Zement wegzupressen. Die Form soll aus Hartgummi, Glas oder anderen von Zement nicht angreifbaren Materialien bestehen (durch Auspinseln der Form mit einem in Benzin gelöstem harten Wachs, wird eine leichte Entfernung d. Probekörpers aus d. Form gewährleistet.)

3 Minuten nach Beginn der Mischung wird die Form in eine Atmosphäre von 37° und 100 % Feuchtigkeit gebracht. 30 Minuten später werden die Probekörper in destilliertes Wasser von Zimmertemperatur gelegt. Die Enden der Zylinder sollen plan sein und im rechten Winkel zu den Zylinder-Achsen stehen. Notfalls können die Zylinder durch Beschleifen plan und rechtwinklig gemacht werden. Die Proben sollen während des Beschleifens nass gehalten werden. Die Maschine die zur Zertrümmerung der Probekörper dient, soll eine Spindel enthalten, welche den Spannkopf um 0,25 mm Min. fortbewegt.

Die Auswertung der Druckfestigkeitswerte geschieht durch Mittlung von mindestens 3 Werten aus 5 Messungen. Die Werte werden auf 10 kg/cm^2 aufgerundet. Wenn die Einzelwerte um mehr als 15 % des Mittelwertes variieren, werden sie ausgeschieden und der Mittelwert wird aus den übrigen Mittelwerten gezogen. Wenn jedoch mehr als 2 Werte auf diese Weise ausgeschieden werden, muss die Messung wiederholt werden.

Die Form, die zur Anfertigung der Probekörper verwendet wurde, war aus Stahl hergestellt. Sie konnte in der Mitte auseinandergenommen werden, so dass die Probekörper sich ohne Schwierigkeiten entfernen liessen. Als Isoliermittel diente

in Benzin gelöstes Stearin. Vor Entfernen des Prüfkörpers aus der Form wurde dieser auf einer Glasplatte mit nassem feinem Bimsstein beiderseits exakt plangeschliffen. Die Prüfkörper wurden dann bis zu ihrer Prüfung in einem Glasbehälter mit destilliertem Wasser aufbewahrt. Die Prüfung der Druckfestigkeit wurde bei der Firma Bayer - Leverkusen durchgeführt, die dafür die notwendige Apparatur besitzt.

Für jeden folgenden Einzelwert wurden 25 Prüfkörper hergestellt, also die 5-fache von der ADA geforderte Zahl. Die Auswertung der Ergebnisse geschah nach Vorschrift der ADA und am Schlusse dieser Arbeit (siehe Anhang S. 26) auf mathematisch-statistischen Grundlage. Die enorme Abweichung mancher Werte kann auf die Bildung von Luftblasen im Prüfkörper zurückgeführt werden.

Die einzelnen Versuche wurden durchgeführt bei einer Anrührtemperatur von 12°C, 15°C, 18°C, 21°C und 24°C und bei einem Mischungsverhältnis von 0,8 g, 0,9 g, 1,0 g, 1,1 g, 1,2 g, 1,3 g, 1,4 g und 1,5 g Pulver und einer konstanten Flüssigkeitsmenge von 0,5 cm³.

V. VERSUCHSERGEBNISSE

A. Die Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur der Anrührplatte bei konstant gehaltenem Mischungsverhältnis.

(Zahlenwerte und graphische Darstellung siehe Tab. 1)

Bei Betrachtung der graphischen Darstellung ist ein auffallender Kurvenverlauf festzustellen. Von 2 Ausnahmen abgesehen, sinkt die Druckfestigkeit bei 15°C Anrührtemperatur auf ein Minimum, steigt dann wiederum an und erreicht bei 18°C und 21°C Höchstwerte. Die beiden Ausnahmekurven (0,9 und 1,0) entsprechen eigentlich eher den Erwartungen, da sie mit steigender Anrührtemperatur auch höhere Festigkeitswerte aufzeigen.

Eine stichhaltige Erklärung für das Absinken der Druckfestigkeit bei 15°C kann nicht gegeben werden. Der Grund hierfür dürfte in dem komplizierten Abbinde-mechanismus und seiner Beeinflussung durch die Anrührtemperatur zu suchen sein, weil die Art und Weise, wie die Versuche durchgeführt wurden, Fehler solchen Ausmasses ausschliessen.

Die einzelnen Arbeitsgänge bei den Versuchen wurden nämlich von der gleichen Person ausgeführt, die Versuchsbedingungen (Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit usw.) waren immer die gleichen. Ausserdem wurde für jede einzelne Versuchsreihe die Zahl der Prüfkörper auf 25 erhöht (Specification NO. 8 schreibt nur 5 vor), um damit eine breitere Basis zur Errechnung des Mittelwertes zu erhalten. Der folgende Abschnitt soll eine Erklärung für die Änderung der Druckfestigkeit bei gleichem Mischungsverhältnis aber verschiedener Anrührtemperatur geben.

Eine wesentliche Rolle für die Beziehung von Festigkeitsänderung und Anrührtemperatur scheint die Löslichkeit der Zemente, die ihrerseits wieder vom Abbindevorgang abhängig ist, zu spielen.

Zum besseren Verständnis sei hier kurz der Begriff "Löslichkeit" erläutert und der Abbindevorgang, soweit bis heute bekannt, in seinen Hauptphasen geschildert.

1. Die Löslichkeit:

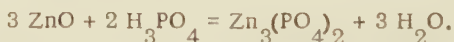
Nach den Angaben des ADA ist die Löslichkeit eines Zementes "die Summe von Faktoren, die bei der Auswanderung, Auslaugung und Auflösung der löslichen Bestandteile des Zementes durch Wasser wirksam sind". Die Bestimmung der Löslichkeit wird in einem besonderen Abschnitt der Specification NO. 8 geregelt. Sie soll 1 % des Gewichtes des Probekörpers nach einer Lagerung von 7 Tagen in destilliertem Wasser nicht überschreiten.

Nach GOLDER (5), der sich in seiner Dissertation sehr ausführlich mit dem Thema der Löslichkeit beschäftigte, ist diese "die in Prozentgehalt dem Wasser wieder abgegebene Phosphorsäure in Form von gelösten Phosphaten". Da die Phosphate sowohl in alkalischer als auch in saurer Form vorliegen können, empfiehlt er zu ihrer völligen quantitativen Erfassung die Titration mit Uranylacetat.

2. Der Abbindevorgang:

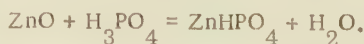
Das Phosphatzement besteht aus Pulver und Flüssigkeit. Das Pulver setzt sich aus 80 % Zinkoxyd zusammen, das durch Glühen in die kohlenstofffreie Form übergeführt wird und keinerlei Feuchtigkeit mehr besitzt. Die restlichen 20 % der Pulvermasse, als Härtemasse bezeichnet, sind den Bauzementen ähnlich. Da die genaue Zusammensetzung Fabrikgeheimnis ist, ist man auf die Ergebnisse der Analyse im Labor angewiesen. Die Flüssigkeit ist zum grössten Teil mit Wasser (27 %) verdünnte Orthophosphorsäure in freier (1,5 %) und gebundener (53,5 %) Form. Sie enthält ausserdem noch kolloidal gelöste Phosphate.

Pulver und Phosphorsäure geben bei Vermischen miteinander Zinkphosphat und Wasser.

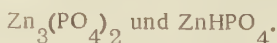


Die Abbindereaktionsgeschwindigkeit ist abhängig vom Glühgrad des Zinkoxyds, von der Höhe der Anrührtemperatur und von der Konzentration der Phosphorsäure, sowie vom Mischungsverhältnis Pulver - Flüssigkeit.

Ausser dem chemischen Vorgang nach obiger Formel findet auch ein physikalischer statt. Das sich bildende Wasser wird als Kristallwasser an die Härtemasse gebunden. Im Idealfall bei richtig gewähltem Mischungsverhältnis bildet sich tertiäres Zinkphosphat. Ist aber ein Säureüberschuss vorhanden, was in der Regel immer der Fall sein dürfte, so wird diese überschüssige Säure unter Bildung von sekundärem Zinkphosphat gebunden nach der Formel:



Wir haben demnach beide Zustandsformen des Zinkphosphats nebeneinander: das tertiäre und das sekundäre.



Die Quantität dieser beiden Komponenten in einem abgebundenen Zement ist also in erster Linie abhängig vom Mischungsverhältnis. Ebenso wird der Anteil von sekundärem und tertiärem Phosphat auch durch das Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE beeinflusst, wonach jeder Körper seine für ihn stabilste Form zu erreichen sucht. In diesem Falle ist es das tertiäre Phosphat. Physikalisch besteht nun die Möglichkeit jeden Gleichgewichtszustand dadurch zu verändern, dass Energie (Wärme) zugeführt oder entzogen wird. Beim Anrühren des Zementes können wir diese Erkenntnis uns mit Hilfe einer Thermoanrührplatte zu Nutzen machen. Um den Gleichgewichtszustand vom sekundären zum tertiären Phosphat hin zu verschieben, müssen wir die Anrührtemperatur entsprechend senken. Die Folge davon ist, dass für 2 Moleküle Phosphorsäure 3 Moleküle Zinkoxyd verbraucht werden, während bei der Bildung von sekundärem Phosphat das molekulare Bindeverhältnis 1 : 1 ist. Das bedeutet bei konstant gehaltenem Mischungsverhältnis, dass wesentlich mehr Säure und Wasser als Kristallwasser für die Härtemasse frei bleiben. Da aber dieses Kristallwasser an die Härtemasse äusserst labil gebunden ist und es sich bei Wasserzutritt löst, muss folgerichtig die Löslichkeit des Zementes bei Abnehmen der Anrührtemperatur steigen. Vergleiche verschiedener Phosphatzementsorten untereinander bei gleichen Versuchsbedingungen haben ergeben, dass die Festigkeit und Löslichkeit einander umgekehrt proportional sind, das heisst, je grösser die Löslichkeit desto kleiner die Festigkeit und umgekehrt (NEUKOMM (18)).

Da in der Praxis der Zutritt von Wasser beim Legen einer Unterfüllung oder beim Einzementieren einer Krone oder eines Inlays durch Trockenlagen verhindert wird, kann die Löslichkeit und die damit verbundene Minderung der Festigkeit ausseracht gelassen werden. Hier aber möge sie eine Erklärung dafür geben, warum die Anrührtemperatur Einfluss auf die Löslichkeit und damit auch auf die Festigkeit hat.

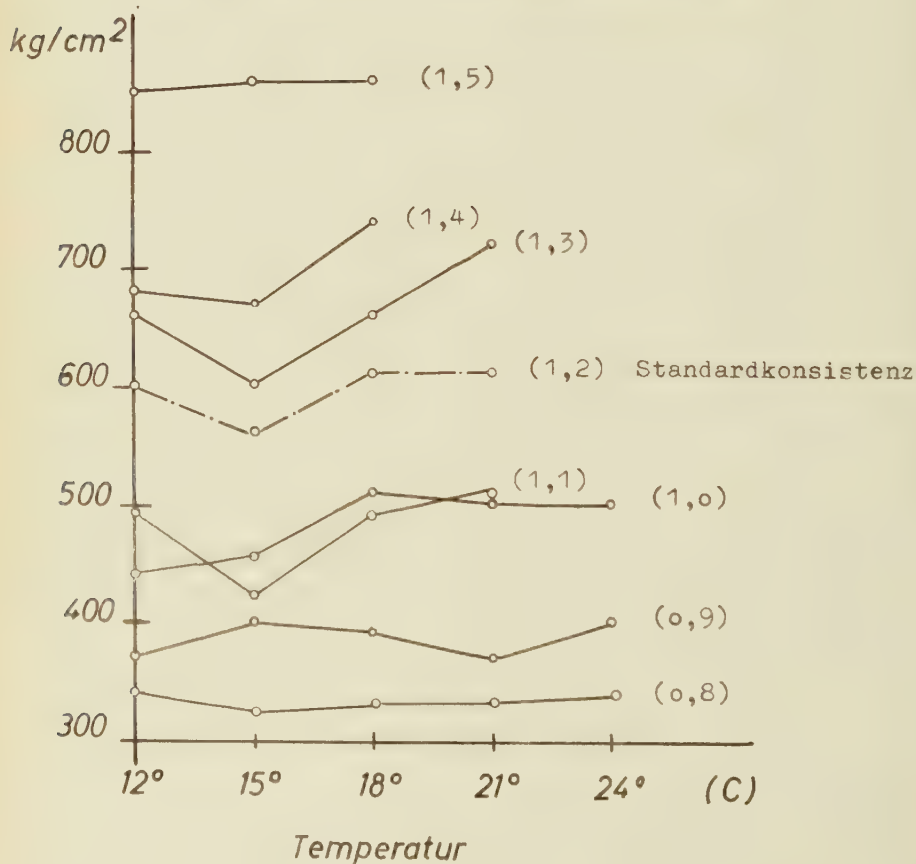
Aus dem bisher gesagten ergibt sich weiter, dass die Konsistenz trotz konstantem Mischungsverhältnis bei niedriger Anrührtemperatur viel dünner sein muss und in der Tat auch ist, da während des Anrührvorganges weniger Säure verbraucht wird - bedingt durch die Bildung von tertiärem Phosphat - und diese nicht abgebundene Säure solange der Abbindevorgang nicht vollendet ist, die Viskosität (Dicke) der Konsistenz bestimmt. Umgekehrt haben wir die Möglichkeit mit Hilfe der Thermoplatte und tieferen Temperaturen das Mischungsverhältnis Pulver - Flüssigkeit zu Gunsten des Pulvers zu erhöhen, und damit kann man eine wesentliche Steigerung der Festigkeit (bis zu 100 kg) erzielen.

TABELLE 1: Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur der Anrührplatte bei konstantem Mischungsverhältnis.

	Druckfestigkeit in kg/cm ²							
12°C	340	370	440	490	600	660	680	850
15°C	320	400	460	420	560	600	670	860
18°C	330	390	510	490	610	660	740	860
21°C	330	370	500	510	610	720	-	-
24°C	340	400	500	-	-	-	-	-
	(0,8)	(0,9)	(1,0)	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)

Die Werte in Klammer () geben die der Serie zugrunde liegende Pulvermenge in g an. Die Flüssigkeitsmenge ist konstant auf 0,5 cm³ festgelegt.

GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER WERTE VON TABELLE 1



B. Die Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Pulver - Flüssigkeit bei konstanter Anrührtemperatur.

Die Versuche konnten bei 21°C und 24°C nicht vollständig durchgeführt werden, da die Beschaffenheit der Konsistenz des Zementes bei dieser Anrührtemperatur ein einwandfreies und blasenfreies Einbringen in die Metallform nicht mehr ermöglicht hätte. So musste bei 21°C auf das Mischungsverhältnis 1,4 g und 1,5 g und bei 24°C sogar auf 1,1 g mit einschliesslich 1,5 g verzichtet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Festigkeit erheblich zunimmt, je mehr Pulver verwendet wird. Die Konsistenzdicke verändert sich ebenfalls erheblich. Schon während der Versuche fiel auf, dass die Konsistenz beim Übergang vom Mischungsverhältnis 1,1 g auf 1,2 g deutlich sichtbar dicker wurde als bei anderen Versuchen der Fall war. Diese Feststellung spiegelt sich auch im Ergebnis der Werte durch ihren plötzlich sehr grossen Anstieg wieder (siehe Kurvenverlauf). Wie schon früher darauf hingewiesen wurde, wird die Dauer des Abbindevorganges wesentlich von der Höhe der Anrührtemperatur mitbestimmt. Wird nun die Anrührtemperatur konstant gehalten, aber das Mischungsverhältnis zugunsten des Pulvers geändert, so kann man nicht nur die bekannte Tatsache einer Konsistenzverdickung, sondern zugleich eine erhebliche Beschleunigung des Abbinde- und Erhärtungsprozesses beobachten. Die Ursache für die Beschleunigung ist rein physikalischer Natur: die zur Verfügung stehende Säure wird bei grösserer Pulvermenge viel rascher gebunden und damit die ganze Reaktion verkürzt. Die Dauer der normalen Erhärtungsgeschwindigkeit und Erhärtungszeit sind in der Specification Nr. 8 des ADA festgelegt.

Im folgenden Absatz sollen kurz die Zusammenhänge aufgezeigt werden, die zur Steigerung der mechanischen Festigkeiten bei Erhöhung der Pulvermenge führen.

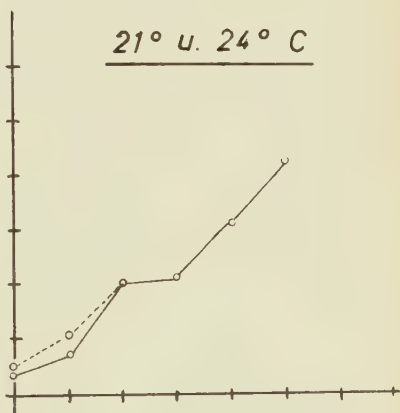
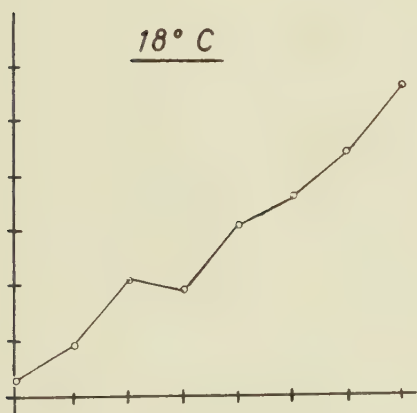
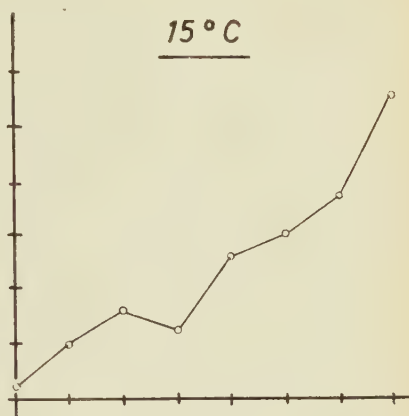
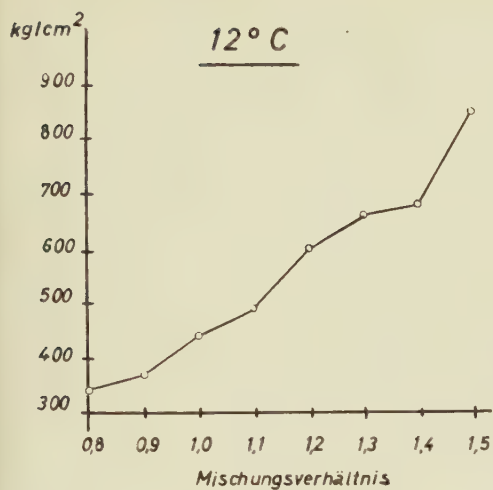
KRIEGER (14) hat in ihrem mikroskopischen Beitrag zum Abbindeprozess eines Zementes nachgewiesen, dass die kristalline Struktur eines abgebundenen Zements im wesentlichen vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten Pulver-Flüssigkeit bestimmt wird. Ist beim Anrühren ein grosser Säureüberschuss vorhanden oder die Konzentration der Phosphorsäure zu hoch, so verläuft der ganze Abbindeprozess sehr langsam. Die einzelnen Kristalle können sich ungehemmt entwickeln und vergrössern, wodurch ein gut ausgebildetes homogenes Gefüge entsteht. Umgekehrt verhält es sich, wenn zu wenig Säure bzw. viel oder zu viel Pulver vorhanden ist. Die einzelnen Kristalle werden in ihrem Wachstum durch den schnelleren chemischen Reaktionsablauf gehemmt. Die mikroskopische Struktur eines solchen Zementgefüges kann am ehesten mit dem Aussehen eines Filzes verglichen werden. Diese "Verfilzung" soll nach Ansicht von KRIEGER (14) massgebend für die mechanischen Festigkeiten der Zemente sein. Auch die Arbeiten von NEUKOMM (18) und VOLKMANN (24) weisen auf die Zusammenhänge zwischen kristallinem Gefüge und Festigkeit hin.

TABELLE 2: Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis
Pulver - Flüssigkeit bei konstanter Anrührtemperatur.

Pulver- menge (g)	Druckfestigkeit in kg/cm^2				
0,8	340	320	330	330	340
0,9	370	400	390	370	400
1,0	440	460	510	500	500
1,1	490	420	490	510	-
1,2	600	560	610	610	-
1,3	660	600	660	720	-
1,4	680	670	740	-	-
1,5	850	860	860	-	-
	(12°C)	(15°C)	(18°C)	(21°C)	(24°C)

Die Werte in Klammer () geben die der Serie zugrunde liegende Anrührtemperatur an.

GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER WERTE VON TABELLE 2



VI. DISKUSSION

Die Versuche haben gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften eines Phosphatzements eigentlich nur durch Variation des Mischungsverhältnisses beeinflusst werden können. Die Anrührtemperatur als solche bei gleichem Mischungsverhältnis wirkt sich direkt unwesentlich auf die Festigkeit aus, indirekt aber kann diese dadurch gesteigert werden, dass bei niedriger Temperatur angerührt eine viel grössere Menge Pulver beigemengt werden kann. Damit erreichen wir eine Festigkeitserhöhung. Die Konsistenzdicke und die Abbindegeschwindigkeit bleibt dabei in den Grenzen der normalen Werte. Freilich kann auch hier nicht die Anrührtemperatur unbegrenzt herabgesetzt werden, da ein zu kaltes Zement dem Patienten beim Einsetzen einer Arbeit erhebliche Schmerzen bereiten würde. Mancher Misserfolg beim Einsetzen einer Metallarbeit kann darauf zurückgeführt werden, dass das Zement, um eben noch die notwendige Konsistenz zu haben (an heissen Sommertagen), zu dünn angerührt wird. Dadurch aber werden die mechanischen Eigenschaften stark herabgesetzt (JÄNIKE (10)). Obwohl das Zement nur ein zusätzliches Befestigungsmittel darstellen soll und seine eigentliche Aufgabe darin besteht, vorhandene Fugen zwischen Kavität und Füllung auszufüllen - denn die Retention einer Füllung soll ja durch die Art der Präparation gewährleistet sein - so muss doch ein Mindestmass an mechanischer Festigkeit vorhanden sein (SCHUG-KÖSTERS (23)). Dieser Minimalwert ist in der Spezifikation Nr. 8 für die Druckfestigkeit auf 840 kg/cm^2 festgelegt. Das bei diesen Versuchen verwendete Phosphatzement erreicht aber bei Standardkonsistenz nur Werte um 600 kg/cm^2 . Sie liegen also etwa 25 % unter der Norm.

Dieses Ergebnis gibt, wie schon bei anderen Untersuchungen, Anlass, die Methode der Bestimmung der Standardkonsistenz genauer zu betrachten, da durch sie die Viskosität des angerührten Zementes bestimmt wird und von dieser wiederum die Grösse der Druckfestigkeit. Es muss gleich vorangestellt werden, dass in der Prüfungsvorschrift ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass eine Bestimmung der Standardkonsistenz nur dann am Platze sei, wenn von der Herstellerfirma keine besondere Gebrauchsanweisung für die Bearbeitung des Fabrikates vorliegt.

Der Kernpunkt dieser Vorschrift ist darin zu sehen, dass die Zeitspanne des Erhärtens nach Beendigung des Anmischvorganges bei den einzelnen Zementsorten ungefähr die gleiche sein soll. Denn dem Praktiker muss ein Mindestmass an Zeit zur Verfügung stehen, um eine Arbeit sorgfältig einsetzen zu können. Dieses Mindestmass ist von der ADA durch die Art der Methode auf 1,5 Minuten festgelegt. Ist nämlich der Anrührvorgang - sei er nach Vorschrift der betreffenden Firma oder der Spezifikation durchgeführt - beendet, so muss das angerührte Zement auf eine andere Glasplatte gebracht werden. Die Art, wie dies ausgeführt wird, entspricht ungefähr der beim Einzementieren einer Krone, Brücke usw. (siehe S. 13, Bestimmung der Standardkonsistenz). Ist nun der Abbinde- und Erhärtungsprozess innerhalb dieser 1,5 Min. soweit fortgeschritten, dass durch Auf-

legen der Glasplatte und des Gewichtes der erforderliche Scheibendurchmesser von 30 mm nicht mehr erreicht wird, so muss eine dünnere Konsistenz gewählt werden. Die Folge ist eine Minderung der mechanischen und chemischen Qualität.

KIRSCHSIEPER (12) sieht gerade in der Komprimierung mit Glasplatte und Gewicht den schwachen Punkt in dieser Vorschrift. Er meint, die Komprimierung des Materials hänge nicht allein vom Plastizitätsgrad, der seinerseits durch das Mischungsverhältnis, die Art und Intensität der Verarbeitung bedingt sei, sondern von seiner speziellen Erhärtungs- und Abbindegeschwindigkeit ab. Bei dem einen oder anderen Material liege der Zeitpunkt der Erstarrung früher oder später, was durch die jeweilige Zusammensetzung und Eigenschaft der Grundstoffe bedingt sei. Der Einwirkung des Gewichtes werde somit ein verschiedener Erstarrungswiderstand entgegengesetzt, es resultierten daraus verschiedene Scheibendurchmesser, was den Untersucher wiederum veranlasse, ein kleineres oder größeres Mischungsverhältnis, denn darum ginge es ja, zu wählen. Die Besonderheiten und individuellen Unterschiede eines jeden Materials würden auf Grund dieser Tatsachen nicht erschöpfend berücksichtigt.

Diesen Ausführungen ist entgegenzuhalten, dass jeglicher Sinn und Zweck einer Vorschrift ist, die Hersteller auf Mängel ihres Fabrikates hinzuweisen und sie anzuregen, ihre Produkte so herzustellen, dass diese trotz "individueller Unterschiede" den Anforderungen einer Überprüfung standhalten.

WEIKART (25) nimmt ebenfalls Stellung zu dem Problem der Standardkonsistenz. Er kritisiert vor allen Dingen den Umstand, dass die Spezifikation die Verwendung des Zinkoxyphosphatzementes für temporäre Füllungen und Unterfüllungen prüftechnisch nicht erfasst habe. Denn wenn alle Zemente in der gleichen Konsistenz angerührt würden, könnten nicht aus jedem Präparat die besten Eigenschaften herausgeholt werden.

DRUM (4) hingegen spricht sich für die Beibehaltung der Standardkonsistenz für alle zu prüfenden Zemente aus. Er schreibt in seinem Artikel "Prüfungsvorschriften für Phosphatzemente. Erwiderung auf die vorstehende Arbeit von Professor WEIKART":

"Die Prüfung der Phosphatzemente ist aus folgenden Überlegungen auf eine Standardkonsistenz konzentriert worden: Als Dauerfüllung sind Phosphatzemente in der konservierenden Zahnheilkunde nicht brauchbar. Bei temporären Füllungen und Unterfüllungen werden keine höheren Ansprüche an die Festigkeit des Materials gestellt. Massgebende für die Beurteilung sind also diejenigen Eigenschaften, die das Zement bei der Verwendung als Befestigungsmittel entwickelt. Hierbei kann die Konsistenz nicht beliebig verändert werden, sondern zum Einsetzen von Inlays, Stiftzähnen, Kronen usw. ist eine bestimmte, weiche Konsistenz des Zementes erforderlich. Es nützt gar nichts, wenn ein Zement dick angerührt vorzügliche Eigenschaften entwickelt, dünn, d.h. brauchbar zum Einzementieren von technischen Arbeiten, angerührt dagegen versagt. Infolgedessen wünschen

wir nicht von jedem Zement die besten Eigenschaften festzustellen, sondern seine Eigenschaften bei einer brauchbaren Standardkonsistenz zu prüfen. Dass zur Herstellung der Standardkonsistenz bei den verschiedenen Fabriken verschiedene Mischungsverhältnisse von Pulver und Flüssigkeit notwendig sind, wird in den Prüfungsvorschriften berücksichtigt.“

Ein weiteres Problem, nämlich die Schädlichkeit des Phosphatzementes auf die Pulpa, angewendet in der Konsistenz zum Einsetzen einer Füllung, darf nicht übergangen werden. Zwar hat schon COST (1) in seiner Arbeit bereits darauf hingewiesen, dass beim Phosphatzement ebenfalls wie beim Silikatzement nicht immer alle Säure abgebunden werde und somit eine gewisse Schädlichkeit gegeben sei. Erst die Untersuchungen von NYBORG und BRÄNNSTRÖM (19) an Hunde- und Menschenzähnen in vivo haben den klinischen Nachweis der Schädlichkeit bei einer zu dünnen Konsistenz ergeben. Leider geht aus den Ausführungen nicht hervor, ob gleiche oder verschiedene Zementsorten verwendet wurden. Denn bei der Vielzahl der heute zur Verfügung stehenden Fabrikate kann das eine oder andere den mechanischen Anforderungen zwar gerecht werden, aber im Hinblick auf die Schädlichkeit den Wünschen nicht entsprechen.

Ich möchte die Ansicht, dass das Phosphatzement pulpenschädlich ist, nicht verallgemeinern, sondern als individuelle Eigenschaft des einen oder anderen Fabrikats betrachten.

Um die Gefahr einer Pulpenschädigung herabzusetzen, stehen uns heute einige Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Die Isolierung der Kavität mit einem indifferenten Isoliermittel oder
2. eine achttägige Zinkoxyd-Nelkenöl Einlage vor dem Einzementieren einer Arbeit oder
3. die Verwendung einer Thermoanrührplatte.

Diese erwies sich bei diesen Versuchen als ein erfolgreiches Mittel, chemische und mechanische Qualität eines Zementes verbessern zu helfen. Mit dieser einfachen Einrichtung ist dem Praktiker die Möglichkeit gegeben, bei niedrig gehaltener Anrührtemperatur wesentlich mehr Pulver, ohne dabei die normale Konsistenzdicke zu beeinträchtigen, einzumischen. Abgesehen von einer Erhöhung sämtlicher mechanischer Eigenschaften wird dadurch die Relation Pulver-Flüssigkeit so günstig beeinflusst, dass der Säureüberschuss, durch die unvermeidbar dünne Konsistenzgestaltung zum Einzementieren bedingt, auf ein Minimum herabgesetzt werden kann.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

In der Einleitung wurden einige Grundeigenschaften eines brauchbaren Zinkoxyphosphatzementes aufgezählt und auf die Wichtigkeit einer einheitlichen und objektiven Prüfmethode hingewiesen. Die heute brauchbarste Methode, nämlich die Vorschriften, sogenannte Spezifikationen, der American Dental Association, wurden näher beschrieben.

Die Literatursammlung beinhaltet das wesentliche der Arbeiten, die für meine Betrachtungen von Bedeutung waren, in chronologischer Reihenfolge.

Der Hauptteil gliedert sich in einen praktischen und einen theoretischen. Im praktischen wurden nach den Vorschriften der Spezifikation Nr. 8 die Prüfkörper hergestellt. Zur Ermittlung der Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Anrührtemperatur wurde wie folgt verfahren: unter Konstanthaltung der Anrührtemperatur wurde das Mischungsverhältnis variiert und zwar im Bereich von 0,8 g - 1,5 g mit einem Intervall von 0,1 g. Die Flüssigkeitsmenge betrug stets 0,5 cm³. Als konstante Anrührtemperatur dienten 12°C, 15°C, 18°C, 21°C und 24°C. Für jede einzelne dieser 40 Kombinationsmöglichkeiten wurden 25 Prüfkörper hergestellt, insgesamt über 700. Die Prüfung dieser Versuchskörper konnte freundlicherweise bei der Firma Bayer-Leverkusen durchgeführt werden, die die vorgeschriebene Apparatur besitzt.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass die Druckfestigkeit im wesentlichen vom Mischungsverhältnis abhängig ist, weiter, dass sie durch die Anrührtemperatur direkt kaum, indirekt aber dadurch beeinflusst werden kann, dass bei niedriger Temperatur angerührt, unter gleichzeitiger Erlangung einer brauchbaren Konsistenz, mehr Pulver beigegeben werden kann.

Im theoretischen Teil wurden die Ergebnisse tabellarisch und graphisch zusammengestellt und die Gründe einer Festigkeitsänderung zu klären versucht. Dabei konnte die Feststellung gemacht werden, dass die an und für sich geringe Festigkeitsänderung bei verschiedener Anrührtemperatur mit dem Löslichkeitsgrad eines Zementes in Zusammenhang steht, dass aber die umfassende Änderung bei verschiedenem Mischungsverhältnis durch die kristalline Struktur bedingt ist.

Die umstrittene Frage der Forderung einer Standardkonsistenz für alle Zementfabrikate wurde in der Diskussion ausführlich erörtert und die Berechtigung einer solchen Forderung hinreichend begründet.

Im Anhang wurde die mittlere quadratische Abweichung (Standardabweichung) berechnet. Diese stellt eine besondere statistische Masszahl für die Streuung einzelner Werte einer Reihe um einen mittleren Wert dar.

VIII. ANHANG

Berechnung der mittleren quadratischen Abweichung s (Standardabweichung) mit Hilfe mathematisch-statistischer Methoden.

Die auf Seite 14, Abschnitt d, angegebene Methode zur Ermittlung der Durchschnittsdruckfestigkeitswerte soll hier durch Berechnung auf mathematisch-statistischer Grundlage vervollständigt werden.

Es wird berechnet:

1. die mittlere quadratische Abweichung (Standardabweichung) s
(Streuung=Varianz = s^2)

2. der Variationskoeffizient $v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \%$

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \right)^2 \right]$$

N = Anzahl der Einzelversuche

$\bar{x}$ = errechneter Mittelwert

x_i = Versuchswert

$x_i - \bar{x}$ = Differenz zwischen Versuchswert und Mittelwert

Anmerkung: Die mittlere quadratische Abweichung stellt ein besonderes statistisches Streuungsmaß dar und gibt die Schwankung einzelner Werte einer Reihe um einen Mittelwert an.

Rechenbeispiel für die in Tabelle 3 ermittelten Werte.

i	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	167	- 7	49
2	184	+ 10	100
3	176	+ 2	4
4	170	- 4	16
5	167	- 7	49
6	181	+ 7	49
7	167	- 7	49
8	190	+ 16	256
9	189	+ 15	225
10	200	+ 26	676
11	175	+ 1	1
12	194	+ 20	400
13	157	- 17	298
14	182	+ 8	64
15	185	+ 11	121
16	140	- 34	1156
17	205	+ 31	961
18	157	- 17	289
19	182	+ 8	64
20	158	- 16	256
21	197	+ 23	529
22	144	- 30	900
23	169	- 5	25
24	152	- 22	484
25	166	- 8	64

$$\begin{array}{lll} \sum x_i & 4354 & \sum (x_i - \bar{x}) + 4 \quad \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad 7076 \\ & (\text{Summe } x_i) & (\text{Summe } x_i - \bar{x}) \quad (\text{Summe } (x_i - \bar{x})^2) \end{array}$$

Mittelwert $\bar{x} = x_i : i = 174$

$$s^2 = \frac{1}{N - 1} \left[\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \right)^2 \right] =$$

$$\frac{1}{25 - 1} \left[7076 - \frac{1}{25} \cdot 16 \right] = \underline{\underline{294,81}}$$

$$s = \sqrt{294,81} = 17,17$$

TABELLE 3: Mittlere quadratische Abweichung s und Variationskoeffizient v (%) der Druckfestigkeitswerte von Tabelle 1 u. 2.

Pulver- menge (g)	Druckfestigkeitswerte in kg/cm^2				
0,8	340 $s=12,18$ $v=13,0\%$	320 $s=12,09$ $v=13,1\%$	330 $s=9,41$ $v=10,3\%$	330 $s=7,66$ $v=8,2\%$	340 $s=14,85$ $v=15,3\%$
0,9	370 $s=19,69$ $v=19,3\%$	400 $s=12,89$ $v=11,8\%$	390 $s=17,07$ $v=15,6\%$	370 $s=18,02$ $v=17,5\%$	400 $s=19,12$ $v=16,5\%$
1,0	440 $s=15,83$ $v=12,4\%$	460 $s=11,87$ $v=9,1\%$	510 $s=14,82$ $v=10,2\%$	500 $s=12,65$ $v=9,0\%$	500 $s=15,52$ $v=10,7\%$
1,1	490 $s=20,46$ $v=14,4\%$	420 $s=13,44$ $v=11,1\%$	490 $s=14,23$ $v=10,46\%$	510 $s=17,6$ $v=12,48\%$	-
1,2	600 $s=18,64$ $v=11,2\%$	560 $s=16,31$ $v=10,0\%$	610 $s=17,20$ $v=10,1\%$	610 $s=17,17$ $v=9,9\%$	-
1,3	660 $s=18,06$ $v=10,0\%$	600 $s=19,27$ $v=11,2\%$	660 $s=17,60$ $v=9,4\%$	720 $s=16,80$ $v=8,2\%$	-
1,4	680 $s=18,34$ $v=9,4\%$	670 $s=17,32$ $v=9,1\%$	740 $s=20,89$ $v=10,0\%$	-	-
1,5	850 $s=27,26$ $v=11,4\%$	860 $s=20,38$ $v=8,3\%$	860 $s=19,37$ $v=8,0\%$	-	-
	(12°C)	(15°C)	(18°C)	(21°C)	(24°C)

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich die Gelegenheit nicht versäumen, meiner sehr verehrten Lehrerin, Frau Prof. Dr. Dr. M. SCHUG-KÖSTERS für die Überlassung des Themas und die freundliche Unterstützung verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ebenfalls danken möchte ich der Firma Bayer-Leverkusen für das grosszügige Entgegenkommen bei der Durchführung des praktischen Teiles der Arbeit, sowie Herrn Priv.-Dozent Dr. Dr. W. KETTERL für freundlich erwiesene Beratung bei der mathematisch - statistischen Auswertung der Versuchsergebnisse.

IX. LITERATURVERZEICHNIS

1. COST, P. Chemische und physikalische Eigenschaften neuerer Phosphatzemente und ihre Verwendbarkeit in der konservierenden Zahnheilkunde.
Med. Diss. Köln 1937.
2. DIECK, Über eine methodische Prüfung der Silikatzemente.
Dtsch. Mschr. Zahnhk. 225 - 241 u. 289 - 305, 1922/22.
3. DOLDER, E. Die Beurteilung zahnärztlicher Produkte in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.
Schweiz. Mschr. Zahnhk. 53, 713 1943.
4. DRUM, W. Prüfungsvorschriften für Phosphatzemente. Erwiderung auf die vorstehende Arbeit von Prof. Weikart.
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 4, 1555 1949/24
5. GOLDER, P. Die Grundlagen der methodischen Prüfung von Zink- und Aluminiumphosphatzement.
Inaug. Diss. Tübingen 1930
6. GRIESER, E. Grundlagen und Ergebnisse bei experimentellen Untersuchungen einiger jetzt im Handel befindlichen Phosphat-, Silikat-, und Steinzemente auf Anrührzeit, Abbindung, Volumbeständigkeit, Widerstand gegen Kaudruck, Stossfestigkeit, Haftintensität, Porosität, Wärmeleitvermögen, Hydratisierung, Löslichkeit und Transparenz.
Med. Diss. Berlin 1953
7. GRUMMT, W. Zur Frage der Haftintensität von Befestigungsmitteln für zahnärztliche Gussarbeiten.
Med. Diss. Düsseldorf 1958
8. v. HOFEN, R. Die Abbindungszeiten, Druckfestigkeit und Stossfestigkeit von Zink- und Aluminiumphosphatzementen.
Med. Diss. Tübingen 1931
9. HÖXBROE, A. Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur und Feuchtigkeit auf Erhärtungsdauer, Klebekraft und Kohäsion der Phosphatzemente.
Med. Diss. Berlin 1920
10. JÄNICKE, K. Die Bedeutung der Verarbeitungsweise für die Haftintensität des Phosphatzementes.
Med. Diss. München 1955

11. IDOLSKI, M. Ist die Haftintensität des Zinkoxydphosphatzementes auf die Bildung eines chemischen Zwischenkörpers zurückzuführen?
Med. Diss. Greifswald 1921

12. KIRSCHSIEPER, S. Untersuchungen deutscher Silikatzemente nach den Vorschriften des amerikanischen Normblattes der A.D.A., Specification No. 9.
Med. Diss. Frankfurt 1950

Mein Beitrag zur Frage der Prüfungsvorschriften für Silikatzemente.
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 6, 770 1951

13. KNAPPWOST, A. Über die Zersetzung und Zersetzungshemmung der Phosphatzemente im Bereich der Mundhöhle.
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 5, 1022 1950/18

14. KRIEGER, M. Mikroskopischer Beitrag zur Kenntnis des Abbindevorgangs der Zinkoxyphosphatzemente.
Med. Diss. Berlin 1937

15. KUHN, H. Kritik der amerikanischen Prüfmethode für Phosphatzemente an Hand vergleichender Untersuchungen von Zementen amerikanischer und deutscher Herkunft.
Med. Diss. Köln 1937

16. KUNERT, W. Neuere Untersuchungen über Phosphatzemente unter besonderer Berücksichtigung der Volumbeständigkeit und Klebekraft.
Med. Diss. Köln 1939

17. LOEHERS, P. Die Alterserscheinungen der Phosphatzemente.
Med. Diss. Bonn 1939

18. NEUKOMM, P. Löslichkeit, Druckfestigkeit und Porosität zahnärztlicher Zinkoxyphosphatzemente.

19. NYBORG, H. und BRÄNNSTRÖM, M. Pulpenreaktion gegen Zinkoxyphosphatzement, 0
Odontologish Revy 1/1960 S. 37 - 50

20. NIEDERSTRASSER, E. Untersuchungen über Phosphat-Zemente unter besonderer Berücksichtigung des "Bayer"-Phosphatzementes.
Med. Diss. Heidelberg 1937

21. PAFFENBARGER, G. American Dental Association Specification Nr. 8 for Dental Zink Phosphate Cement. First Revision (Effective July 1, 1938).
J.A.D.A. 24, 2019 1937

22. RAWITZER, W. Allgemeine Methode zur Materialprüfung bei der
Untersuchung von Zahnzementen.
Dtsch. zahnärztl. Wschr. 1131 1932/21
23. SCHUG-KÖSTERS, M. Lehrbuch der Kavitätenpräparation.
Wilhelm Maudrich Verlag 1951 Wien.
24. VOLKMANN, K. Vergleichende Untersuchungen von Phosphatzementen.
Med. Diss. Frankfurt 1954
25. WEIKART, P. Zur Frage der Prüfungsvorschriften für zahnärztliche
Werkstoffe.
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 4, 1550 1949/24

Zur Prüfung von Zahnzementen auf ihre Festigkeit.
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 6, 30 1951/1
26. Graf-Henning Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik.
Springer-Verlag 1958, Berlin, Göttingen, Heidelberg

LEBENS LAUF

Ich wurde geboren am 31. August 1928 in Frankenhofen (Kreis Kaufbeuren) als Sohn der Landwirtseheleute Josef und Kreszenz Hartung, letztere geb. Kuster-mann.

In Frankenhofen besuchte ich die Volksschule und trat nach der 5. Klasse an Ostern 1940 an das Humanistische Gymnasium in Kempten über. Bis 1949 war ich, mit Ausnahme einer einjährigen Unterbrechung durch Krieg und Wehrdienst, Angehöriger dieser Schule. Im Juni 1949 legte ich dort meine Reifeprüfung ab.

Nach einer Ausbildung zum Gehilfen im Mechanikerhandwerk und einem mehrsemestrigen Studium des Maschinenbaues an der Technischen Hochschule München, begann ich im Sommersemester 1955 das Studium der Zahnheilkunde an der Ludwig-Maximilian-Universität München.

Die zahnärztliche Vorprüfung legte ich nach dem Sommersemester 1957 ab. Am 1. Juli 1960 beendete ich mit dem Abschluss des zahnärztlichen Staatsexamens mein Studium.

Seit 1. August 1960 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistenten-stelle an der Konservierenden Abteilung der Universitäts-Zahnklinik München tätig.

